

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-279245

(P2001-279245A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 K 19/38		C 0 9 K 19/38	2 H 0 4 9
C 0 8 F 220/26		C 0 8 F 220/26	4 H 0 2 7
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	4 J 1 0 0
G 0 2 F 1/13	5 0 0	G 0 2 F 1/13	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-91894 (P2000-91894)

(22) 出願日 平成12年3月29日 (2000. 3. 29)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 柴田 俊博

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72) 発明者 入沢 正福

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

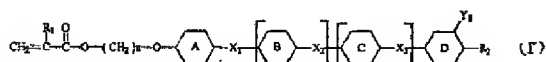
(54) 【発明の名称】 高分子液晶

(57) 【要約】 (修正有)

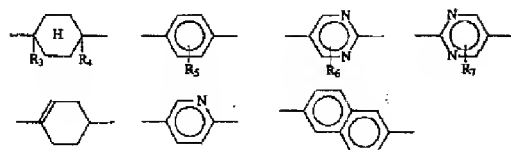
【課題】 基板への密着性に優れた高分子液晶を提供する。

【解決手段】 A) 一般式 I の (A-1) 重合性液晶化合物及び/又は (A-2) 重合性液晶類似化合物と B) 水素結合可能なヒドロキシ基を有する (メタ) アクリル酸エステルの共重合体からなる高分子液晶。

(R₃ 及び R₄ は独立に水素、ハロゲン、シアノ基又はメチル基を、R₅ ~ R₇ は水素又はハロゲンを表す) を、X₁ ~ X₃ は直接結合または、-C(=O)-, -O-C(=O)-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-を、n は 2 ~ 8 の整数、m₁, m₂ は 0 または 1 の数を表す。]



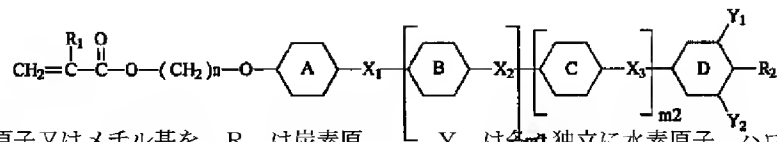
[R₁ は水素又はメチル基を、R₂ は C 1 ~ 8 のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アルコキシ基、アルキルオキシアルキル基、ハロゲン又はシアノ基を、Y₁ 及び Y₂ は各々独立に水素、ハロゲンを、A ~ D の 6 員環は独立に



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 重合性液晶化合物及び/又は(A-2) 重合性液晶類似化合物と(B) 水素結合可能なヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体からなる高分子液晶。

【請求項2】 上記(B) 水素結合可能なヒドロキシ基

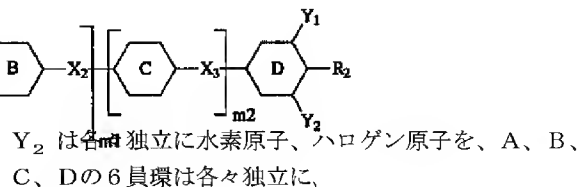


(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を、 R_2 は炭素原子数1～8のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アルコキシ基、アルキルオキシアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を、 Y_1 及び

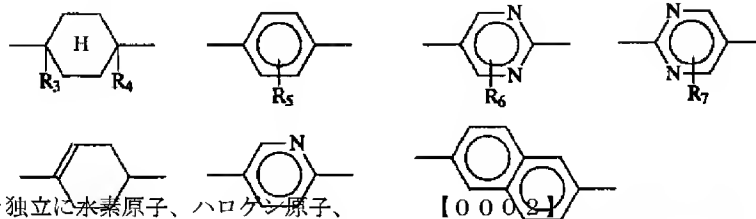
が、アルコール又はカルボン酸に由来するヒドロキシ基である請求項1記載の高分子液晶。

【請求項3】 上記(A) (A-1) 重合性液晶化合物及び/又は(A-2) 重合性液晶類似化合物が、下記一般式(I)で表される請求項1記載の高分子液晶。

【化1】

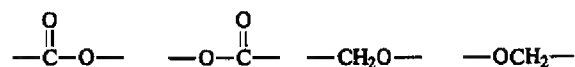


【化2】



(R_3 及び R_4 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はメチル基を、 R_5 、 R_6 及び R_7 は各々独立に水素原子又はハロゲン原子を表す) を、 X_1 、 X_2 及び X_3 は各々独立に直接結合、又は

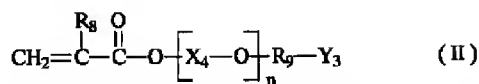
【化3】



$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ —CH=CH— $\text{—C}\equiv\text{C—}$ のいずれかの結合手を、 n は2～8の数、 $m1$ 及び $m2$ は各々独立に0又は1の数を表す)

【請求項4】 上記(B) 水素結合可能なヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルが、下記一般式(II)で表される請求項1記載の高分子液晶。

【化4】



(式中、 R_8 は水素原子又はメチル基を、 X_4 は炭素原子数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を、 R_9 はアルキレン基又はアリーレン基を、 Y_3 は $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 又は $-\text{PO}_4\text{H}_2$ を、 n は0又は1を表す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高分子液晶に関し、より詳細には、光学、表示、記録材料等として利用される

(メタ)アクリル構造を有する液晶(類似)化合物と水素結合可能なヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体からなる高分子液晶に関する。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、液晶物質はTN型やSTN型に代表されるディスプレイ素子等の液晶分子の可逆的運動を利用した表示媒体への応用以外にも、その配向性と屈折率、誘電率、磁化率等の物理的性質の異方性を利用して、位相差板、偏光板、光偏光プリズム、各種光フィルター等の光学異方体への応用が検討されている。

【0003】 このように、液晶物質を構成材料とする光学異方体には、安定で均一な光学特性を得るために、液晶状態における液晶分子の均一な配向状態を半永久的に固定化して、機械的に安定な、配向性に優れた重合体とすることが必須である。

【0004】 液晶状態における液晶分子の均一な配向状態構造を半永久的に固定化する手段としては、例えば、重合性官能基を有する液晶性化合物又はこのような化合物を含有する重合性液晶組成物を、光又は熱により重合して高分子液晶とした後、溶液として基材に塗布し、乾燥して溶媒を除去する方法や、重合性液晶性組成物の溶液を基材に塗布し、液晶状態で均一に配向させた後、液晶状態を保持したまま紫外線等のエネルギー線を照射することによって光重合させて、均一な配向状態を半永久的に固定化する方法が既に知られている。

【0005】 このように、高分子液晶は基材上に固定されて利用され、基材としては用途に応じてガラスやプラスチック等の種々の材料が用いられる。

【0006】 そのため、基材上に形成される液晶高分子は、高分子液晶自身の安定性のほかに、基材に対する密着性が要求される。

【0007】 しかしながら、高分子液晶は基材上に重合

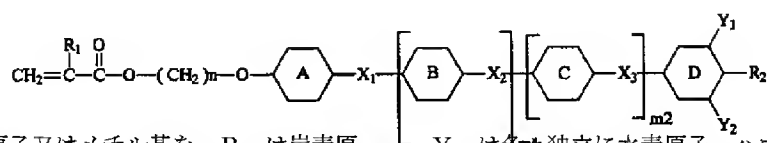
体や単量体を直接塗布して用いるため、基板との間に接着剤等は用いられず、基板との密着性において満足のいくものではなかった。

【0008】従って、本発明の目的は、基板への密着性に優れた高分子液晶を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、重合性液晶（類似）化合物にアルコールやカルボン酸等の水素結合可能なヒドロキシ基を持つ重合性化合物を共重合することで基板との密着性に優れた高分子液晶を提供できることを見出し、本発明に到達した。

【0010】即ち、本発明は、（A）（A-1）重合性液晶化合物及び/又は（A-2）重合性液晶類似化合物と（B）水素結合可能なヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体からなる高分子液晶を提供するものである。



（式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を、 R_2 は炭素原子数1～8のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アルコキシ基、アルキルオキシアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を、 Y_1 及び

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明における重合性液晶化合物及び重合性液晶類似化合物とは、重合性不飽和基を有し、該重合性不飽和基に、6員環構造を有する基2～4個が直接結合、エステル結合、エーテル結合及びアルキレン基で結合した棒状構造を有する基が結合した構造を有する単量体で、単独で液晶性を有する、又は、単独で重合した重合体が液晶性を有する重合性液晶性化合物、単独では液晶性を示さないものの、重合性液晶性化合物や他の重合性液晶性類似化合物と共重合すると液晶性を示す化合物を重合性液晶性類似化合物という。

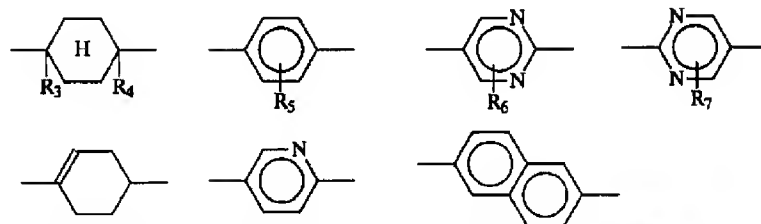
【0013】上記重合性液晶性（類似）化合物としては、より具体的には、以下の一般式（I）で表される化合物が挙げられる。

【0014】

【化5】

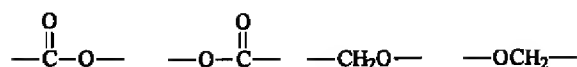
Y_2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子を、A、B、C、Dの6員環は各々独立に、

【化6】



（ R_3 及び R_4 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はメチル基を、 R_5 、 R_6 及び R_7 は各々独立に水素原子又はハロゲン原子を表す）を、 X_1 、 X_2 及び X_3 は各々独立に直接結合、又は

【化7】



— CH_2CH_2 — — $\text{CH}=\text{CH}$ — — $\text{C}\equiv\text{C}$ —
のいずれかの結合手を、 n は2～8の数を、 $m1$ 及び $m2$ は各々独立に0又は1の数を表す）

【0015】 R_2 で表される炭素原子数1～8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等が挙げられ、アルコキシ基としては、上記アルキル基に対応する基が挙げられ、ハロゲン置換アルキル基としては、トリフルオロメチル、2，2-ジフルオロエチル、2，2，2-

トリフルオロエチル等が挙げられ、ハロゲン置換アルコキシ基としては、2，2-ジフルオロエチル、2，2，2-トリフルオロエチル等が挙げられ、アルキルオキシアルキル基としてはメトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、エトキシエチル等が挙げられ、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素等が挙げられる。

【0016】 Y_1 及び Y_2 で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。

【0017】 $\text{R}_3 \sim \text{R}_7$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。

【0018】 $m1$ 及び $m2$ は各々0～2を示し、 $0 \leq m1 + m2 \leq 2$ であり、2より大きいと得られる重合体が剛直になり配向性に乏しくなる。

【0019】本発明に用いられる化合物は、それ自身液晶を示しても示さなくても良く、単独で又は他の重合性化合物との共重合体において液晶性を示し、得られるポリマーの T_g が高く、有機溶媒への耐溶解性に優れ、塗布性、配向性にも優れた液晶性ポリマーを与えるもので

あれば良い。

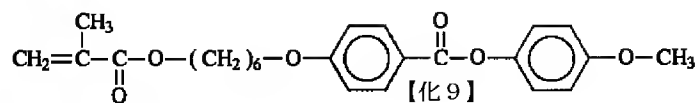
制限を受けるものではない。

【0020】より具体的には、以下の化合物N o. 1～
22が挙げられる。但し、本発明は以下の化合物により

【0021】
【化8】

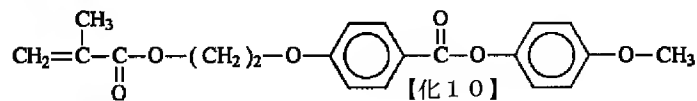
化合物N o. 1

【0022】



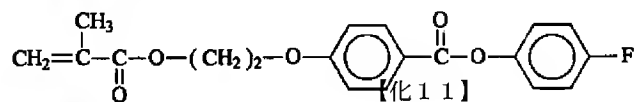
化合物N o. 2

【0023】



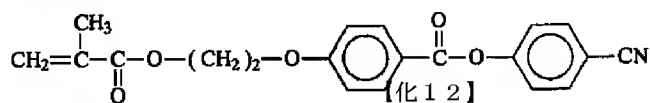
化合物N o. 3

【0024】



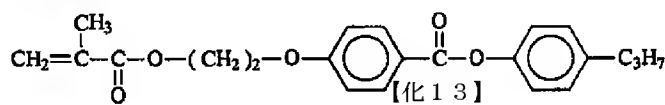
化合物N o. 4

【0025】



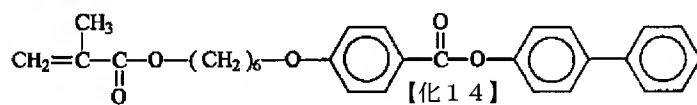
化合物N o. 5

【0026】



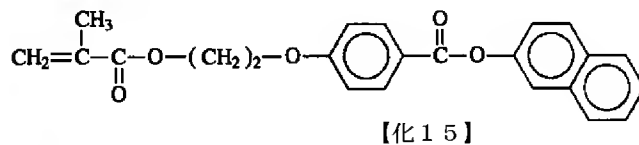
化合物N o. 6

【0027】



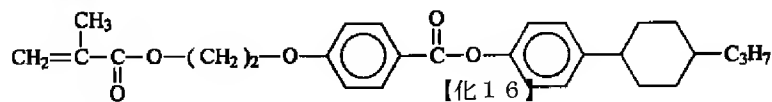
化合物N o. 7

【0028】



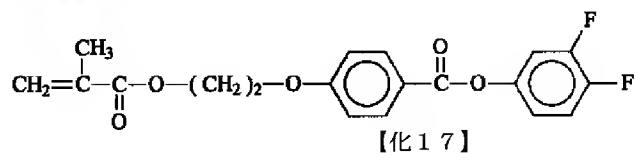
化合物N o. 8

【0029】



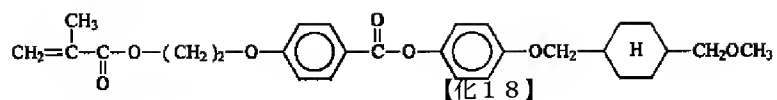
化合物N o. 9

【0030】



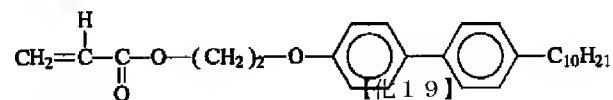
化合物 No. 10

【0031】



化合物 No. 11

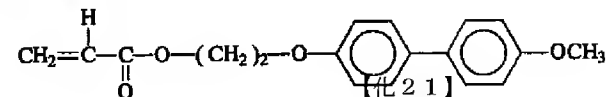
【0032】



化合物 No. 12

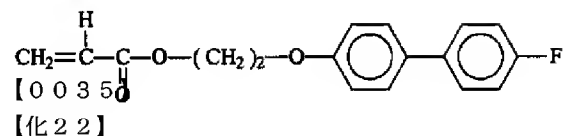
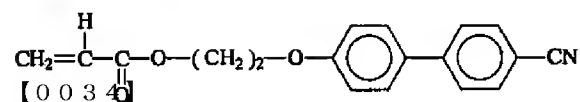
【0033】

【化20】



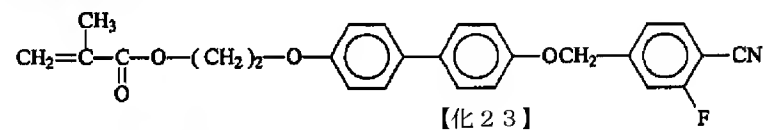
化合物 No. 14

化合物 No. 13



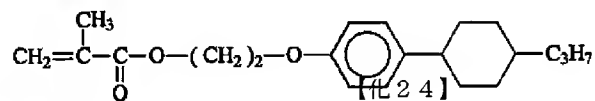
化合物 No. 15

【0036】



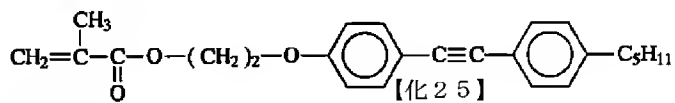
化合物 No. 16

【0037】



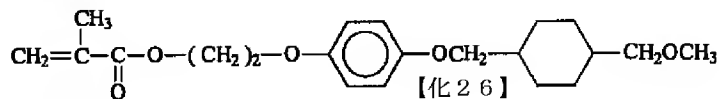
化合物 No. 17

【0038】



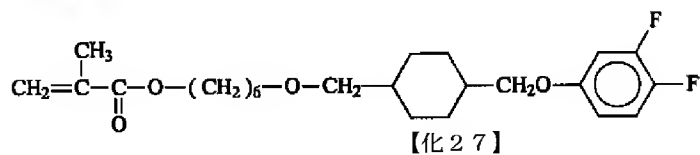
化合物 No. 18

【0039】



化合物 No. 19

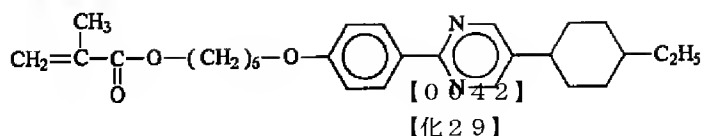
【0040】



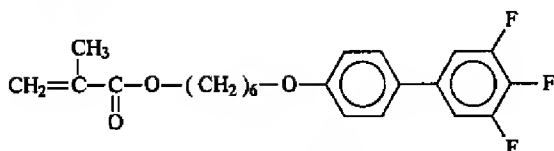
化合物 No. 20

【0041】

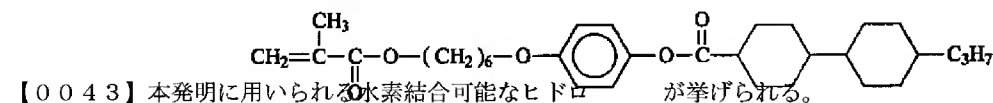
【化28】



化合物 No. 21



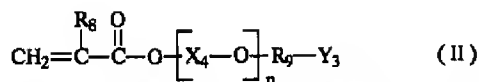
化合物 No. 22



【0043】本発明に用いられる水素結合可能なヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、カルボン酸、スルホン酸、リン酸等の酸やヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル化合物が挙げられ、末端にこれらの反応基を有するアルコール又はフェノール化合物と（メタ）アクリル酸のエステル化合物としては、以下の一般式（II）で表される化合物が挙げられる。

【0044】

【化30】



（式中、 R_8 は水素原子又はメチル基を、 X_4 は炭素原子数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を、 R_9 はアルキレン基又はアリーレン基を、 Y_3 は $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 又は $-\text{PO}_4\text{H}_2$ を、 n は0又は1を表す）

【0045】上記式中、 X_4 で表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、2，2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、デカメチレン等が、シクロアルキレンとしては、1，3-シクロヘキシレン、1，4-シクロヘキシレン等が、アリーレン基としては、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン等が挙げられる。

【0046】 R_9 で表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、2，2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、デカメチレン等が、アリーレン基としては、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン等が挙げられる。

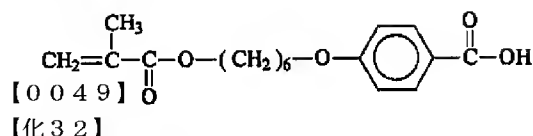
【0047】上記一般式（II）で表される化合物としては、より具体的には、以下の化合物 No. 23～27

が挙げられる。

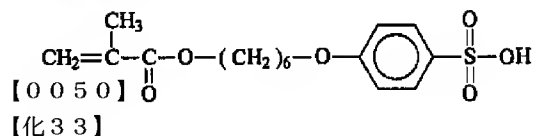
【0048】

【化31】

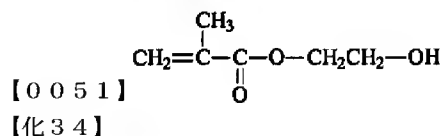
化合物 No. 23



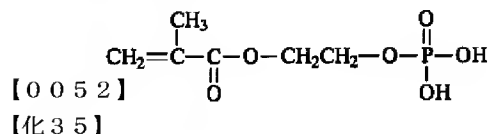
化合物 No. 24



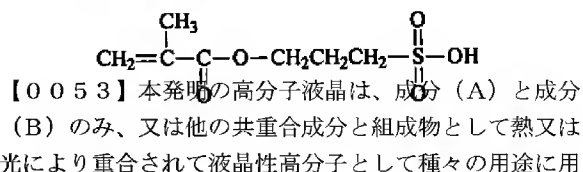
化合物 No. 25



化合物 No. 26



化合物 No. 27



いられる。

【0054】共重合に用いられる他の重合性成分としては、特に限定されるものではなく、例えば、4-アクリロイルオキシ-4'-デシルビフェニル、4-アクリロイルオキシ-4'-シアノビフェニル、4-アクリロイルオキシ-4'-プロピルシクロヘキシルフェニル、4-メタクリロイル-4'-ブチルビシクロヘキシル、4-アクリロイル-4'-アミルトラン、4-アクリロイル-4'-(3,4-ジフルオロフェニル)シクロヘキシル等のモノアクリレート化合物、1,4-ビス(4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)ベンゾイルオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエチルオキシ)ベンゾイルオキシ)ベンゼン、ビス(4-(2-アクリロイルオキシエチルオキシ)フェニル)テレフタレート、4-(4-アクリロイルオキシフェニル)カルボニルオキシ-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシフェニル)カルボニルオキシベンゼン、4-(4-アクリロイルオキシフェニル)カルボニルオキシ-(3-アクリロイルオキシプロピルオキシフェニル)カルボニルオキシベンゼン、4-アクリロイルオキシ安息香酸-4-(2-アクリロイルオキシエチル)フェニルエステル、4-アクリロイルオキシ安息香酸-4-(3-アクリロイルオキシプロピル)フェニルエステル等のジアクリレート化合物、4-(2-アクリロイルオキシエチルオキシ)安息香酸-4-

(3',4'-ビス(アクリロイルオキシ)ベンゾイルオキシフェニル)エステル、4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸-4-(3',4'-ビス(アクリロイルオキシ)ベンゾイルオキシフェニル)エステル、4-アクリロイルオキシフェニル-3,4-ビス(アクリロイルオキシ)安息香酸エステル等のトリアクリレート化合物が挙げられる。

【0055】本発明の成分(A)、成分(B)と他の重合性成分との共重合体における重量比は特に限定されるものではないが、全重合性成分中で成分(A)は30重

量%~99重量%が好ましく、成分(B)は1重量%~30重量%が好ましく、その他の成分は50重量%未満が好ましい。(A)成分が上記の範囲を外れると得られる液晶高分子の光学特性が低下し、(B)成分が上記の範囲を外れると基材に対する十分な密着性が得られない。その他の成分は過剰に用いると密着性が不足したり、光学特性が低下したりする。

【0056】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

【0057】〔実施例1-1~1-3及び比較例1-1~1-3〕

(共重合体の合成)表1記載(モル%)の組成物4gに重合開始剤として過酸化ベンゾイル0.052g(2モル%)を加え、テトラヒドロフラン30ml中に溶解して還流下、8時間反応後に30℃まで冷却し、5℃メタノール450mlを滴下して、析出した沈殿をろ過により取り出し、5℃のメタノールで洗浄した。

【0058】(基材への塗布)得られた高分子液晶1gをシクロヘキサノン/メチルエチルケトン=4/1(重量比)混合溶媒4gに溶解した。調製した溶液を、表面を中性洗剤で洗浄後、さらに、イソプロパノールで洗浄したポリエチレンテレフタレートフィルムに2μm厚でパーコーターにより塗布した。室温で1時間予備乾燥後、30℃減圧下で溶媒を除去した。得られた高分子液晶膜の基材への密着性を、JIS K5400 8.

5.2(基盤目テープ法)に準じて評価した。結果は、基盤目状に切れ目の入った高分子液晶の区分が全て剥離しなかった場合を100として剥がれた区分数の100分率により示した。すなわち、評価結果においては、数値が高いほど基材との密着性に優れる。結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

	実 施 例			比 較 例		
	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2	1-3
化合物 No.1	17.5			17.5		
化合物 No.2	77.5			77.5		
化合物 No.4			90.0			90.0
化合物 No.6		90.0			90.0	
化合物 No.10	2.5		5.0	2.5		5.0
化合物 No.23	2.5	10.0				
化合物 No.25			5.0			
比較化合物* ¹				2.5	10.0	
比較化合物* ²						5.0
剥離試験	5 2	5 5	4 7	1 3	1 1	1 2

* 1 : 2-フェニルオキシエチルメタクリレート

* 2 : エチルメタクリレート

ドロキシ構造を有する重合性の化合物を組み込むことにより、基材への密着性に優れる。

【0060】

【発明の効果】

【0061】本発明の高分子液晶は、水素結合可能なヒ

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA42 BC22
4H027 BA13 BD24
4J100 AL08P AL08Q AL09Q AL92P
AR05P AT08P BA02P BA02Q
BA05P BA15P BA16Q BA40P
BA56Q BA64Q BB00P BB07P
BC04P BC43P BC44P BC49P
BC69P BC73P